

Japanese Patent Laid-open Publication No. HEI 4-103626 A

Publication date: April 6, 1992

Applicant: NIPPON G II PLAST KK

Title: Process for Producing Polycarbonate

5

2. Scope of Claims for Patent

(1) A process for producing a polycarbonate, which comprises melt-polycondensation of an aromatic organic dihydroxyl group compound and a carbonic acid diester and then adding a heat stabilizer thereto while the resulting polycarbonate is in a molten state.

(2) The process for producing a polycarbonate according to claim 1, wherein an UV absorber is added simultaneously with the heat stabilizer.

(3) The process for producing a polycarbonate according to claim 1 or 2, wherein a release agent is added simultaneously with the heat stabilizer.

(4) The process for producing a polycarbonate according to claim 1, 2, or 3, wherein a coloring agent is added simultaneously with the heat stabilizer.

In the present invention, the heat stabilizer added to the polycarbonate may be a general heat stabilizer and is not particularly limited, and specific examples include, for example, phenol-based stabilizers, organic thioether-based stabilizers, organic phosphite-based stabilizers, hindered amine-based stabilizers, epoxy-based stabilizers, etc.

30

The hindered amine stabilizers include, for example, bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-pyridyl) sebacate, 1-[2-{3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyloxy} ethyl]-4-{3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyloxy}-2,2,6,6-tetramethyl piperidine, 8-benzyl-7,7,9,9-tetramethyl-3-octyl-1,2,3-triazaspiro[4,5] undecane-2,4-dione, 4-benzyloxy-2,2,6,6-tetramethyl piperidine, 2-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)-2-n-butyl malonic acid

10 bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl), tetraxy(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) 1,2,3,4-butane tetracarboxylate etc, and these can be used alone or as a mixture of two or more thereof.

15

In the present invention, a release agent can be added simultaneously with the heat stabilizer described above. The release agent may be a general release agent and is not particularly limited, and examples thereof can include, as

20 hydrocarbon-based release agents, natural or synthetic paraffin, polyethylene wax, fluorocarbons, etc.

Examples of the release agent can also include, as fatty acid-based release agents, higher fatty acids such as stearic acid and hydroxystearic acid, as well as oxyfatty acids.

Examples of the release agent can also include, as fatty acid amide-based release agents, stearic acid amide, ethylene bis-stearamide etc., alkylene bis-fatty acid amides, etc.

30 Examples of the release agent can also include, as alcohol-based release agents, fatty alcohols such as stearyl alcohol and cetyl alcohol, polyvalent alcohols, polyglycol, polyglycerol, etc.

Examples of the release agent can also include, as fatty acid ester-based release agents, fatty acid lower alcohol esters such as butyl stearate, pentaerythritol tetrastearate, etc., fatty acid polyvalent alcohol esters, 5 fatty acid polyglycol esters, etc.

Examples of the release agent can also include, as silicol based release agents, silicone oil, etc.

These release agents may be used alone or as a mixture of two or more thereof. These release agents are used in 10 an amount of usually 0.001 to 5 parts by weight, preferably 0.005 to 1 part by weight, more preferably 0.01 to 0.5 part by weight, based on 100 parts by weight of the polycarbonate.

15

[Examples]

The present invention is explained with reference to Examples; however, the invention is not limited to thereto.

Physical properties of polycarbonates obtained in the 20 Examples below were measured in the following manner.

Intrinsic viscosity (IV): Determined at 20°C in methylene chloride (0.5 dl/g) by using an Ubbelohde viscometer.

Light transmittance (%T): An injection-molded plate of 25 3 mm in thickness was measured according to ASTM D 1003.

Haze: An injection-molded plate of 3 mm in thickness was measured by using NDH-200 manufactured by Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.

Hue (YI): An injection-molded plate of 3 mm in 30 thickness was measured for its X, Y, and Z values by a transmission method with Color and Color Difference Meter ND-1001 DP manufactured by Nippon Denshoku Industries Co., Ltd., to determine the yellow index (YI).

YI=100/Y (1.277X-1.060Z)

MFR (g/10 min): Measured at a temperature of 300°C
5 under a loading of 1.2 kg according to JIS K-7210 method.
Melt stabilization test: A sample maintained in a cylinder
of an injection-molding machine at a temperature of 320°C
for 15 minutes was measured for its MFR, YI, and IV.
Injection molding machine: PS60-9ASE manufactured by Nissei
10 Plastic Industrial Co., Ltd. was used.

[Additives]

The additives used are shown below:

Heat stabilizers: Mark 2112 [tris(2,4-di-t-butyl
15 phenyl) phosphite, manufactured by Adeka Argus Industry Co.,
Ltd.] and Mark A0-50 [n-octadecyl-3-(4'-hydroxy-3',5'-di-t-
butylphenyl) propionate, manufactured by Adeka Argus
Industry Co., Ltd.]

UV absorber: Cyasorb UV 5411 [2-(2'-hydroxy-5'-t-
20 octylphenyl) benzotriazole, manufactured by American
Cyanamid Company]

Release agent: TSP 437 (silicone-type, manufactured by
Toshiba Silicones)

Epoxy stabilizer: Celoxide 2021P (alicyclic diepoxy
25 carboxylate, manufactured by Daicel Chemical Industries,
Ltd.)

Coloring agent: Plast Violet 8840 (styrene-type,
manufactured by Arimoto Chemical Co., Ltd.)

30 Example 1

0.44 kilo-mole of bisphenol A (manufactured by Nippon
GE Plastics) and 0.45 kilo-mole of diphenyl carbonate
(manufactured by Eni) were charged into a 250-L container-

type stirring container, and after the atmosphere in the container was replaced by nitrogen, the mixture was heated to 140°C. The mixture then was heated to a temperature of 180°C, and 0.0011 mole of boric acid was added thereto and 5 stirred for 30 minutes. 0.11 mole of tetramethyl ammonium hydroxide and 0.00044 mole of sodium hydroxide were added thereto, and the mixture was heated to a temperature of 240°C, and simultaneously the pressure was reduced gradually to 30 mmHg. While the temperature and pressure 10 were kept constant, the amount of phenol distilled was measured, and when no phenol was distilled, the reaction mixture was returned with nitrogen to atmospheric pressure. The time required for the reaction was 2 hours. The 15 intrinsic viscosity (IV) of the resulting reaction product was 0.12 dl/g.

This reaction product was pressurized with a gear pump and sent to a centrifugal thin-film evaporator to allow the reaction to proceed. The temperature and pressure of the thin-film evaporator were controlled at 290°C and 2 mmHg, 20 respectively.

The resulting prepolymer was sent from a lower part of the evaporator by a gear pump to a twin-screw horizontal agitating polymerization container (L/D=3, agitating blade 220 mm in diameter, inner volume 80 liters) controlled at 25 285°C at 0.2 mmHg, and polymerized at a retention time of 30 minutes.

The polymer was sent by a gear pump to a twin screw extruder (L/D=17.5, barrel temperature 285°C), and 100 parts by weight of the resin were mixed with 0.05 part by 30 weight of Mark 2112E, 0.05 part by weight of Mark A0-50, 0.3 part by weight of Cyasorb UV 5411, 0.3 part by weight of TSF 437, 0.05 part by weight of Celoxide 2021P and

0.00006 part by weight of Plast Violet 8840 as the additives and then passed through a die to give a strand which was then cut by a cutter into pellets.

5 The intrinsic viscosity (IV) of the resulting polymer was 0.45 dl/g.

The results are shown in Table 1.

Example 2

10 A polymer was obtained in the same manner as in the Example 1 except that the temperature of the twin screw horizontal agitating polymerization container was changed to 290°C.

The results are shown in Table 1.

15 Example 3

A polymer was obtained in the same manner as in the Example 1 except that the temperature of the twin screw horizontal agitating polymerization container was changed to 295°C.

20 The results are shown in Table 1.

Example 4

A polymer was obtained in the same manner as in the Example 3 except that 100 parts by weight of the resin were 25 mixed with 0.06 part by weight of Mark 2112E, 0.25 part by weight of Cyasorb UV 5411 and 0.00006 part by weight of Plast Violet 8840 as the additives.

The results are shown in Table 1.

30 Example 5

A polymer was obtained in the same manner as in the Example 2 except that 100 parts by weight of the resin were mixed with 0.05 part by weight of Mark 2112E, 0.05 part by

weight of Mark A0-50, 0.05 part by weight of Celoxide 2021P and 0.00006 part by weight of Plast Violet 8840 as the additives.

The results are shown in Table 1.

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 平4-103626

⑫ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成4年(1992)4月6日
 C 08 G 64/40 NPY 8933-4J
 C 08 L 69/00 LPU 8416-4J

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全11頁)

④ 発明の名称 ポリカーボネートの製造方法

⑪ 特 願 平2-222150
 ⑫ 出 願 平2(1990)8月23日

⑬ 発明者 草間 正則 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑬ 発明者 三浦 公義 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑬ 発明者 山本 和彦 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑭ 出願人 日本ジーイープラスチックス株式会社 東京都中央区日本橋本町3丁目7番2号

⑮ 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎
 最終頁に続く

明 索

1. 発明の名称

ポリカーボネートの製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルとを溶融重縮合させた後、得られるポリカーボネートが溶融状態にある間に、耐熱安定剤を添加することを特徴とするポリカーボネートの製造方法。
- (2) 前記耐熱安定剤を添加する際、同時に紫外線吸収剤を添加することを特徴とする請求項第1項に記載のポリカーボネートの製造方法。
- (3) 前記耐熱安定剤を添加する際、同時に離型剤を添加することを特徴とする請求項第1項または第2項に記載のポリカーボネートの製造方法。
- (4) 前記耐熱安定剤を添加する際、同時に着色剤を添加することを特徴とする請求項第1項、第2項または第3項に記載のポリカーボネートの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、色相安定性、耐熱性、耐水性、耐候性に優れたポリカーボネートを製造することが可能なポリカーボネートの製造方法に関する。

発明の技術的背景

ポリカーボネートは、耐衝撃性などの機械的特性に優れ、しかも耐熱性、透明性などにも優れており、広く用いられている。このようなポリカーボネートを製造する方法としては、従来ビスフェノールなどの芳香族系有機二水酸基化合物とホスゲンとを直接反応させる方法(界面法)、あるいはビスフェノールなどの芳香族系有機二水酸基化合物とジフェニルカーボネートなどの炭酸ジエステルとを溶融状態でエステル交換反応(重縮合反応)させる方法などが知られている。これらのうち、後者は、芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルとを、たとえば塩基性化合物を触媒として用い、減圧下に加熱しながら溶融状態でエステル交換反応させてポリカーボネートを製造する

方法であり、前者界面法と比較して安価にポリカーボネートを製造することができるという利点を有している。そして、このような塩基性触媒としては、アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物を含む触媒が、エステル交換反応、重合反応を充分な速度で進行させることができると好ましく用いられている。

ところで上記のようなエステル交換反応法で得られたポリカーボネートは、溶融状態において安定性が低下して熱分解などを起こし、色相、耐水性などに影響を与える傾向があった。このような熱分解を抑制するために、得られたポリカーボネートを再溶融し、耐熱安定剤などを添加する方法がとられている。しかしながら、このような従来法では、熱安定性の低い状態のポリカーボネートに加熱処理を施すことになり、ポリカーボネートが受ける熱履歴回数が増え、熱分解を抑制する観点からは好ましいことではない。

このように加熱によっても色相、耐水性などが影響されない安定したポリカーボネートが得られ

るポリカーボネートの製造方法の出現が望まれている。

発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、優れた耐熱性、耐水性および耐候性を有し、さらに長時間溶融状態においても安定性に優れたポリカーボネートが得られるポリカーボネートの製造方法を提供することを目的としている。

発明の概要

本発明に係るポリカーボネートの製造方法は、芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルとを溶融重縮合させた後、得られたポリカーボネートが溶融状態にある間に、耐熱安定剤を添加することを特徴としている。

本発明に係るポリカーボネートの製造方法によれば、溶融重縮合により得られたポリカーボネートが溶融状態にある間に耐熱安定剤を添加するので、製造工程においてポリカーボネートが受ける熱履歴回数が低減され、かつペレット化する前に

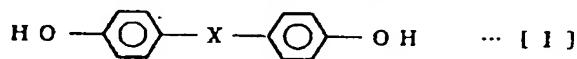
耐熱安定剤が添加されているのでポリカーボネートの耐熱安定性が向上し、その後の加熱処理においてポリカーボネートが熱分解するのを抑制することができる。

発明の具体的説明

以下本発明に係るポリカーボネートの製造方法を具体的に説明する。

本発明ではポリカーボネートを製造するに際して、芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルとが用いられる。

本発明で用いられる芳香族系有機二水酸基化合物は特に限定されないが、下記式 [I]



(式中 X は、 $-\text{C}(\text{R}^1)\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{R}^1)\text{S}-$ 、 $-\text{O}(\text{R}^1)\text{C}-$ 、 $-\text{S}(\text{R}^1)\text{C}-$ 、

$-\text{SO}_2-$ または $-\text{SO}_2\text{O}-$ であり、 R^1 および R^2 は水素原子または 1 個の炭化水素基であり、 R^2 は 2 個の炭化水素基である。また芳香核は、1 個の炭化水素基を有していてもよい。) で示さ

れる化合物または式 [I] で示される化合物の芳香核がハロゲン原子あるいは炭化水素基で置換された化合物が好ましく用いられる。

このような芳香族系有機二水酸基化合物としては、具体的には、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-1-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-1-ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブロモフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、

1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、

4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-

ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルエーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類、

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシジアリールスルフィド類、

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシドなどのジヒドロキシジアリールスルホキシド類、

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホンなどのジヒドロキシジアリールスルホン類などが用いられる。

これらのうちでは、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。

また炭酸ジエステルとしては、具体的には、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、ロ-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス

(ジフェニル)カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネートなどが用いられる。

これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。

また上記のような炭酸ジエステルは、好ましくは50モル%以下さらに好ましくは30モル%以下の量のジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルを含有していてもよい。このようなジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルとしては、テレフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニルが用いられる。

このようなジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルを炭酸ジエステルと併用した場合には、ポリエステルポリカーボネートが得られる。

本発明でポリカーボネートを製造するに際して、上記のような炭酸ジエステルは、芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して、1.01～1.30モル好ましくは1.02～1.20モルの量で用い

られることが望ましい。

本発明に係るポリカーボネートの製造方法では、このような芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルとを触媒の存在下で溶融重縮合して、溶融状態にあるポリカーボネートを製造する。

このような触媒としては、たとえば本願出願人が特願平2-85218号明細書において提案した化合物を用いることができ、具体的には、アルカリ金属およびアルカリ土類金属などの金属の有機酸塩、無機酸塩、酸化物、水酸化物、水素化物あるいはアルコラートなどが好ましく用いられ、これら化合物は単独で、あるいは組み合わせて用いることができる。

このようなアルカリ金属化合物としては、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸リチウムなどがある。

ウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二リチウム、ビスフェノールAの二ナトリウム塩、二カリウム塩、二リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などが用いられる。

またアルカリ土類金属化合物としては、具体的には、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ストロンチウムなどが用いられる。

このようなアルカリ金属化合物またはアルカリ

土類金属化合物は、芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して 10^{-6} モル以下、好ましくは 10^{-7} ~ 10^{-6} モルの量で用いられる。

本発明では、触媒としてまた、他の塩基性化合物および酸性化合物を用いてもよい。

このような塩基性化合物としては、たとえば含窒素化合物、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(Me_4NOH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド(Et_4NOH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド(Bu_4NOH)、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド

(-CH₂(Me)₂NOH)などのアルキル、アリール、アルアリール基などを有するアンモニウムヒドロキシド類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミンなどの三級アミン類、R₃NH(式中Rはメチル、エチルなどのアルキル、フェニル、トルイルなどのアリール基などである)で示される二級アミン類、RNH₂(式中Rは上記と同じである)で示される一級アミン類、あるいはアン

ヘプチル、ホウ酸トリフェニル、ホウ酸トリトルイル、ホウ酸トリナフチルなどが挙げられる。

本発明で触媒として用いられる化合物の組合せとしては、たとえば

(a) アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物 および

(b) 含窒素塩基性化合物

からなる組合せを挙げることができる。

この際、(a) アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物は上記したような量で用いられ、(b) 含窒素塩基性化合物は、芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して、 10^{-6} ~ 10^{-1} モル好ましくは 10^{-6} ~ 10^{-2} モルの量で用いられる。

(b) 含窒素塩基性化合物の量が芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して 10^{-6} ~ 10^{-1} モルであると、エステル交換反応、重合反応が十分な速度で進行し、さらに色相、耐熱性および耐水性などに優れたポリカーボネートが得られる点で好ましい。

モニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド(Me_4NBH_4)、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド(Bu_4NBH_4)、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート($\text{Bu}_4\text{NBPPh}_4$)、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート($\text{Me}_4\text{NBPPh}_4$)などの塩基性塩などが用いられる。

これらのうち、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類が特に好ましい。

また、触媒としてホウ酸およびホウ酸エステルなどを用いることもできる。

このようなホウ酸エステルとしては、一般式



(式中Rは、メチル、エチルなどのアルキル、フェニルなどのアリールなどであり、nは1、2または3である)で示されるホウ酸エステルが用いられる。

このようなホウ酸エステルとしては、具体的には、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリヘキシル、ホウ酸トリ

このように(a) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物と、(b) 含窒素塩基性化合物とを組合せた触媒は、高い重合活性を有して高分子量のポリカーボネートを生成させることができ、しかも得られるポリカーボネートは、さらに耐熱性および耐水性に優れ、その上色調が改良され、透明性に優れている。

また本発明で、触媒として好ましく用いられる化合物の組合せとしては、さらに、

(a) アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物、

(b) 含窒素塩基性化合物 および

(c) ホウ酸またはホウ酸エステルの少なくともいずれか一方とからなる組合せを挙げることができる。

(a) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物および(b) 含窒素塩基性化合物としては、前述のような化合物が用いられる。

このような(a) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物および(b) 含窒素塩基性化合

物は上記したような量で用いられることが好ましい。

また(c) ホウ酸またはホウ酸エステルは、芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して、 10^{-9} ～ 10^{-1} モル好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-6} モルさらに好ましくは 10^{-9} ～ 10^{-8} モルの量で用いられる。(c) ホウ酸またはホウ酸エステルの量が芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して 10^{-9} ～ 10^{-1} モルであると、熱老化後の分子量の低下が起こりにくく、さらに色相、耐熱性および耐水性に優れたポリカーボネートが得られる点で好ましい。

特に(a) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物と、(b) 含窒素塩基性化合物と、(c) ホウ酸またはホウ酸エステルとからなる三者を組合せた触媒は、さらに高い重合活性を有して高分子量のポリカーボネートを生成させることができ、しかも得られるポリカーボネートは、さらに耐熱性および耐水性に優れ、その上色調がさらに改良され、透明性に優れている。

本発明に係るポリカーボネートの製造方法では、このようにして得られる反応生成物すなわちポリカーボネートを冷却することなく重縮合反応後ただちに耐熱安定剤を添加する。すなわちポリカーボネートが溶融状態にある間に耐熱安定剤を添加する。

本発明でポリカーボネートに添加する耐熱安定剤としては、一般的な耐熱安定剤でよく、特に限定されないが、具体的には、たとえば、フェノール系安定剤、有機チオエーテル系安定剤、有機ホスファイト系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤、エポキシ系安定剤などを挙げることができる。

フェノール系安定剤としては、たとえば、n-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3',5'-ジ-1-ブチルフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-t-ブチル)ベンジルマロネート、4-ヒドロキシメチル-2,

このような触媒を用いた芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルとの重縮合反応は、従来知られている芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルとの重縮合反応条件と同様な条件下で行なうことができるが、具体的には、第一段目の反応を $80\sim250^{\circ}\text{C}$ 好ましくは $100\sim230^{\circ}\text{C}$ さらに好ましくは $120\sim190^{\circ}\text{C}$ の温度で0～5時間好ましくは0～4時間さらに好ましくは0.25～3時間常圧で、両者を反応させる。次いで反応系を減圧にしながら反応温度を高めて芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルとの反応を行ない、最終的には1mmHg以下の減圧下で $240\sim320^{\circ}\text{C}$ の温度で芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルとの重縮合反応を行なう。

上記のような芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルとの反応は、連続式で行なってもよくまたバッチ式で行なってもよい。また上記の反応を行なうに際して用いられる反応装置は、槽型であっても管型であっても塔型であってもよい。

6-ジ-1-ブチルフェノール等が挙げられ、これらを単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

チオエーテル系安定剤としては、たとえば、ジラウリル・チオジプロピオネート、ジステアリル・チオジプロピオネート、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオネート、ジトリデシル-3,3'-チオジプロピオネート、ベンタエリスリトール-テトラキス-(β -ラウリル-チオプロピオネート)等が挙げられ、これらを単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

また、リン系安定剤としては、たとえば、ビス(2,4-ジ-1-ブチルフェニル)ベンタエリスリチルジホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、フェニルイソオクチルホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイト等のアリールアルキルホスファイト。

トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシ

ルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルベンタエリスリチルジホスファイト、トリス(2-クロロエチル)ホスファイト、トリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスファイト等のトリアルキルホスファイト、

トリシクロヘキシルホスフェート等のトリシクロアルキルホスファイト；トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリス(エチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ヒドロキシフェニル)ホスファイト等のトリアリールホスファイト、

トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、ジステアリルベンタエリスリチルジホスフェート、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェート等のトリアルキルホスフェート、

-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)、テトラキシ(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレートなどが挙げられ、これらを単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

エポキシ系安定剤としては、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、t-ブチルフェニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、2,3-エポキシシクロヘキシルメチル3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、4-(3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシル)ブチル3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルエチレンオキシド、シクロヘキシルメチル3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-6-メチルシクロヘ

トリシクロヘキシルホスフェート等のトリシクロアルキルホスフェート、

トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリス(ノニルフェニル)ホスフェート、2-エチルフェニルジフェニルホスフェート等のトリアリールホスフェート等が挙げられ、これらを単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

またヒンダードアミン系安定剤としては、たとえば、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバケート、1-[2-(3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]-4-(3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン、8-ベンジル-7,7,9,9-テトラメチル-3-オクチル-1,2,3-トリアザスピロ[4,5]ウンデカン-2,4-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン、2-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2

キサンカルボキシレート、ビスフェノール-Aジグリシジルエーテル、テトラブロモビスフェノール-Aグリシジルエーテル、フタル酸のジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸のジグリシジルエステル、ビス-エポキシシクロペンタジエニルエーテルまたはエチレングリコール、ビス-エポキシシクロヘキシルアジペート、ブタジエンジエポキシド、テトラフェニルエチレンエポキシド、オクチルエポキシタレートおよびエポキシ化ポリブタジエン、3,4-ジメチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、3,5-ジメチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、3-メチル-5-t-ブチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、オクタデシル-2,2-ジメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、N-ブチル-2,2-ジメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、シクロヘキシル-2-メチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、N-ブチル-2-イソプロピル-3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、オクタデシル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、

2-エチルヘキシル-3',4'-エボキシシクロヘキサンカルボキシレート、4,6-ジメチル-2,3-エボキシシクロヘキシル-3',4'-エボキシシクロヘキサンカルボキシレート、4,5-エボキシ無水テトラヒドロフタル酸、3-t-ブチル-4,5-エボキシ無水テトラヒドロフタル酸、ジエチル4,5-エボキシ-シス-1,2-シクロヘキサンジカルボキシレート、ジ-n-ブチル-3-t-ブチル-4,5-エボキシ-シス-1,2-シクロヘキサンジカルボキシレート等が挙げられ、これらを単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

これらの耐熱安定剤は、ポリカーボネート100重量部に対して、0.001～5重量部、好ましくは0.005～0.5重量部、さらに好ましくは0.01～0.3重量部の量で用いられる。

このような耐熱安定剤は、固体状で添加してもよく、液体状で添加してもよい。

本発明の方法においては、上記のようにポリカーボネートが溶融状態にある間に、耐熱安定剤を添加するので、ポリカーボネートをペレタイズ後

に再溶融して耐熱安定剤を添加する従来方法に比べ、ポリカーボネートが受ける熱履歴回数が少ない。また、押出成形やペレタイズなど再び加熱処理をする際には、ポリカーボネートは耐熱安定剤を含有しているので、熱分解を抑制することができる。

本発明においては、上記のような耐熱安定剤を添加するに際して、同時に紫外線吸収剤を添加することもできる。このような紫外線吸収剤としては、一般的な紫外線吸収剤でよく、特に限定されないが、たとえば、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤などを挙げることができる。

サリチル酸系紫外線吸収剤としては、具体的には、フェニルサリシレート、p-t-ブチルフェニルサリシレートが挙げられる。

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-

メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノントリヒドレート、2-ヒドロキシ-4-0-オクトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸などが挙げられる。

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチル-フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチル-フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒ

ドロキシ-3',5'-ジ-t-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3',4',5',6'-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]などを挙げることができる。

シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレートなどを挙げることができる。

これらを単独で用いても、2種以上混合して用いてもよい。これらの紫外線吸収剤は、ポリカーボネート100重量部に対して、通常0.001～5重量部、好ましくは0.005～1.0重量部、さらに好ましくは0.01～0.5重量部の量で用いられる。

本発明においては、上記のような耐熱安定剤を添加するに際して、同時に離型剤を添加することもできる。このような離型剤としては、一般的な

離型剤でよく、特に限定されないが、たとえば、炭化水素系離型剤としては、天然、合成パラフィン類、ポリエチレンワックス類、フルオロカーボン類などを挙げることができ、

脂肪酸系離型剤としては、ステアリン酸やヒドロキシステアリン酸などの高級脂肪酸、オキシ脂肪酸類などを挙げることができ、

脂肪酸アミド系離型剤としては、ステアリン酸アミド、エチレンビスステアロアミドなどの脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド類などを、

アルコール系離型剤としては、ステアリルアルコールやセチルアルコールなどの脂肪族アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール類などを挙げることができ、

脂肪酸エステル系離型剤としては、ブチルステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレートなどの脂肪族酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル類などを挙げることができ、

シリコール系離型剤としては、シリコーンオイ

などのリン酸塩、カーボンブラックなどの炭素、ブロンズ粉やアルミニウム粉などの金属粉着色剤などが挙げられる。

有機系着色剤としては、具体的には、ナフトールグリーンBなどのニトロソ系、ナフトールイエローSなどのニトロ系、リソールレッドやボルドー10B、ナフトールレッド、クロモフタールイエローなどのアゾ系、フタロシアニンブルーやファストスカイブルーなどのフタロシアニン系、インダントロンブルーやキナクソンドバイオレット、ジオキサジンバイオレットなどの縮合多環系着色剤などが挙げられる。

これらの着色剤は、単独で用いても組み合わせて用いてもよい。

これらの着色剤は、ポリカーボネート100重量部に対して、通常 $1 \times 10^{-4} \sim 5$ 重量部、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 3$ 重量部、さらに好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1$ 重量部の量で用いられる。

さらに本発明の樹脂組成物は、その物性を損なわない限りにおいて樹脂の混合時、成形時に他の

ル類などを挙げることができる。

これらは、単独で用いても、2種以上混合してもよい。これらの離型剤は、ポリカーボネート100重量部に対して、通常0.001~5重量部、好ましくは0.005~1重量部、さらに好ましくは0.01~0.5重量部の量で用いられる。

本発明においては、上記のような耐熱安定剤を添加するに際して、同時に着色剤を添加することもできる。このような着色剤としては、顔料であってもよく、染料であってもよい。着色剤には、無機系と有機系の着色剤があるが、どちらを使用してもよく、また、組み合わせて用いてもよい。

無機系着色剤として、具体的には、二酸化チタン、べんがらなどの酸化物、アルミナホワイトなどの水酸化物、硫化亜鉛などの硫化物、セレン化物、鉛青などのフェロシアン化物、ジンククロメート、モリブデンレッドなどのクロム酸塩、硫酸バリウムなどの硫酸塩、炭酸カルシウムなどの炭酸塩、群青などの硅酸塩、マンガンバイオレット

樹脂、添加剤、たとえば強化剤や充填剤（たとえばグラスフィラー、微粉碎のアルミニウム、鉄またはニッケルなどの金属酸化物および非金属、たとえば炭素フィラメント、珪酸塩、たとえば雲母、珪酸アルミニウム（粘土）、タルク、石綿、二酸化チタン、珪灰石、ノバキュライト、チタン酸カリウムおよびチタン酸塩ウイスカー、ポリマー繊維など）、滑剤、結晶核剤、可塑剤、流動性改良剤、帯電防止剤などを添加することができる。

上記のような添加剤は、添加に際して固体状で用いられてもよく、液体状で用いられてもよい。

上記のような耐熱安定剤以外の添加剤すなわち紫外線吸収剤、離型剤、着色剤あるいは触媒失活剤は、単独あるいは組み合わせて用いることができる。

上記のようにして得られたポリカーボネートを押出成形し、ペレット化することができる。

発明の効果

本発明に係るポリカーボネートの製造方法では、芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルと

を溶融重縮合させた後に、得られたポリカーボネートが溶融状態にある間に耐熱安定剤を添加するので、ポリカーボネートの製造工程における熱履歴回数が少なく、また再溶融時には耐熱性に優れたポリカーボネートを供給できる。

したがって、長時間溶融状態において安定性に優れ、このため色相安定性にも優れ、なおかつ耐熱性、耐水性および耐候性に優れたポリカーボネートを製造することができる。

【実施例】

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

以下の実施例において得られたポリカーボネートの物性は、下記のようにして測定した。

極限粘度 (IV) : 塩化メチレン中 (0.5 dl/g)、20°Cでウベローデ粘度計を用いて測定した。
光線透過率 (XT) : ASTM D 1003 に従い、3 mm厚の射出成形板を用いて測定した。
ヘイズ (Haze) : 3 mm厚の射出成形板を用いて日本電色工業のNDH-200 にて測定した。

ジ-(1-ブチルフェニル)プロピオネート】

紫外線吸収剤 : サイアソルブ UV 5411 [アメリカンサイナミッド社製] ; 2-(2'-t-ブロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール]
離型剤 : TSP 437 (東芝シリコーン社製 : シリコーン系)
エボキシ系安定剤 : セロキサイド 2021P (ダイセル化学社製 : アリサイクリックジエボキシカルボキシレート)
着色剤 : Plast Violet 8840 (有本化学社製 : スチレン系)

実施例 1

ビスフェノール A (日本ジーイープラスチックス社製) 0.44 キロモルと、ジフェニルカーボネート (Eni 社製) 0.45 キロモルとを 250 リットル槽型攪拌槽に仕込み、窒素置換をした後に 140°C に加熱した。次にこれを 180°C の温度まで昇温し、ほう酸を 0.0011 モル添加し、30 分間攪拌した。次に触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを 0.11 モ

色相 (YI) : 3 mm厚の射出成形板を用いて、X, Y, Z 値を日本電色工業のColor and Color Difference Meter ND-1001 DP を用いて透過法で測定し、黄色度 (YI) を測定した。

$$YI = \frac{100}{Y} (1.277X - 1.060Z)$$

MFR (g/10 分) : JIS K-7210 の方法に準拠し、温度 300°C、荷重 1.2 kg で測定した。

溶融安定性試験 : 320°C の温度で 15 分間、射出成形機のシリンダー中に維持した試料の MFR、YI、IV を測定した。

射出成形機 : 日精樹脂工業製のPS60-9ASE を使用した。

【添加剤】

以下に使用した添加剤を示す。

耐熱安定剤 : Mark 2112 [アデカ アーガス社製 : トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト]
Mark A0-50 [アデカ アーガス社製 : n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-

ルおよび水酸化ナトリウムを 0.00044 モル添加し、温度を 240°C まで上昇させると同時に圧力を徐々に 30 mmHg まで下げた。温度圧力を一定に保ち留出するフェノールの量を測定し、留出するフェノールがなくなった時点で窒素にて大気圧に戻した。反応に要した時間は 2 時間であった。得られた反応物の極限粘度 (IV) は、0.12 dl/g であった。

次にこの反応物をギャンプで昇圧し、遠心式薄膜蒸発機に送入し、反応を進めた。薄膜蒸発機の温度、圧力はそれぞれ 290°C、2 mmHg にコントロールした。

蒸発機下部よりギャンプにて 285°C、0.2 mmHg にコントロールされた 2 軸横型規伴重合槽 (L/D = 3、規伴翼回転直径 220 mm、内容積 80 リットル) にプレポリマーを送り、滞留時間 30 分にて重合させた。

次に、このポリマーをギャンプにて 2 軸押出機 (L/D = 17.5、バレル温度 285°C) に送入し、樹脂 100 重量部に対して、Mark 2112E

0.05重量部、Mark A0-50 0.05重量部、サイアルブ UV 5411 0.3重量部、TSF 437

0.3重量部、セロキサイド 2021P 0.05重量部、Plast Violet 8840 0.00006重量部を混練し、ダイを通してストランド状とし、カッターで切断してペレットとした。

得られたポリマーの極限粘度 (IV) は、0.45 dl/g であった。

結果を表1に示す。

実施例2

実施例1において、2軸横型攪拌重合槽の温度を290°Cに代えた以外は、実施例1と同様にしてポリマーを得た。

結果を表1に示す。

実施例3

実施例1において、2軸横型攪拌重合槽の温度を295°Cに代えた以外は、実施例1と同様にしてポリマーを得た。

結果を表1に示す。

実施例4

A0-50 0.05重量部、サイアルブ UV 5411 0.3重量部、TSF 437 0.3重量部、セロキサイド 2021P 0.05重量部、Plast Violet 8840 0.00006重量部を添加して、通常の2軸押出機で285°Cで混練してペレットを得た。

結果を表1に示す。

比較例2

実施例4において、比較例1と同様にして2軸横型攪拌重合槽より、直接、ポリマーをストランド状として、抜き出しカッターで切断してペレットとした。

次に、このペレットに実施例4と同様な割合で添加剤を添加して、通常の2軸押出機で285°Cで混練してペレットを得た。

結果を表1に示す。

比較例3

実施例5において、比較例1と同様にして2軸横型攪拌重合槽より、直接、ポリマーをストランド状として、抜き出しカッターで切断してペレットとした。

実施例3において、添加剤を樹脂100重量部に対して、Mark 2112E 0.06重量部、サイアルブ UV 5411 0.25重量部、Plast Violet 8840 0.00006重量部に代えた以外は、実施例3と同様にしてポリマーを得た。

結果を表1に示す。

実施例5

実施例2において、添加剤を樹脂100重量部に対して、Mark 2112E 0.05重量部、Mark A0-50 0.05重量部、セロキサイド 2021P 0.05重量部、Plast Violet 8840 0.00006重量部に代えた以外は、実施例2と同様にしてポリマーを得た。

結果を表1に示す。

比較例1

実施例1において、2軸横型攪拌槽より直接、ポリマーをストランド状として、抜き出しカッターで切断してペレットとした。

次に、このペレット100重量部に対して、実施例1と同様にMark 2112E 0.05重量部、Mark

次に、このペレットに実施例5と同様な割合で添加剤を添加して、通常の2軸押出機で285°Cで混練してペレットを得た。

結果を表1に示す。

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
添加料添加方法								
添加料(重量部/100重量部)	重合直後添加	重合直後添加	重合直後添加	重合直後添加	重合直後添加	ルートと混合	ルートと混合	ルートと混合
Mark2112E	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05
Mark40-50	0.05	0.05	0.05	-	0.05	0.05	-	0.05
117/47 UN5411	0.3	0.3	0.3	0.25	-	0.3	0.25	-
TSF437	0.3	0.3	0.3	-	-	0.3	-	-
toMIF2021P	0.05	0.05	0.05	-	0.05	0.05	-	0.05
Plast Violet 8840	0.00006	0.00006	0.00006	0.00006	0.00006	0.00006	0.00006	0.00006
物 性								
IV (d/g)	0.45	0.50	0.55	0.55	0.50	0.44	0.53	0.49
色相(YI)	0.78	1.04	1.12	1.11	0.55	1.32	1.53	1.45
光線透過率(%)	89.5	89.5	89.3	89.2	89.6	89.3	89.1	89.2
Haze	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4
初 期								
MFR (g/10分)	15.5	10.1	5.6	5.6	10.0	18.2	5.7	10.3
熱安定性試験後								
MFR (g/10分)	27.0	16.6	8.6	8.7	15.8	34.2	9.7	18.0

第1頁の続き

⑦発明者 阪下 健 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑦発明者 下田 智明 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内